

TIN-COPPER BASE ALLOY PLATING BATH AND ELECTRONIC PART WITH TIN-COPPER BASE ALLOY FILM FORMED BY THE PLATING BATH

Patent Number: JP2001172791

Publication date: 2001-06-26

Inventor(s): TSUJI SEIKI;; OBATA KEIGO;; TAKEUCHI TAKAO

Applicant(s): ISHIHARA CHEM CO LTD;; DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK

Requested Patent: JP2001172791

Application Number: JP19990358198 19991216

Priority Number(s):

IPC Classification: C25D3/56; C25D3/60; C25D7/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely coprecipitate tin with copper, etc., in a high composition ratio in a tin-copper base ternary alloy plating bath and to prevent the formation of whiskers and the cracking in bending.

SOLUTION: This tin-copper base ternary alloy plating bath contains (A) a soluble stannous salt, (B) a soluble copper salt, (C) a soluble salt of the third- component metal selected from a group consisting of iron, cobalt, nickel, bismuth, antimony, titanium and zirconium and (D) a surfactant. When the surfactant is incorporated into the tin-copper-X alloy plating bath (metallic X=iron, nickel, bismuth, etc.), the polarization of the copper and metallic X nobler in the standard electrode potential is increased, and tin is surely coprecipitated with the metallic X in a high composition ratio. Further, the formation of whiskers and the cracking in bending are prevented, and an electrodeposited film excellent in solderability is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172791

(P2001-172791A)

(43)公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 25 D 3/56
3/60
7/00

識別記号

F I

C 25 D 3/56
3/60
7/00

テマコード(参考)

Z 4 K 0 2 3
4 K 0 2 4
G

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全16頁)

(21)出願番号 特願平11-358198

(22)出願日 平成11年12月16日 (1999.12.16)

(71)出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(71)出願人 593002540

株式会社大和化成研究所

兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72)発明者 辻 清貴

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石
原薬品株式会社内

(74)代理人 100092439

弁理士 豊永 博隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スズ-銅系合金メッキ浴、並びに当該メッキ浴によりスズ-銅系合金皮膜を形成した電子部品

(57)【要約】

【課題】スズ-銅系の3元合金メッキ浴において、スズを高い組成比で銅等と共に確実に共析化し、ホイスカーや折り曲げ加工時のクラックなどを防止する。

【解決手段】(A)可溶性第一スズ塩、(B)可溶性銅塩、(C)鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウムからなる群より選ばれた第3成分金属の可溶性塩、(D)界面活性剤を含有してなるスズ-銅系の3元合金メッキ浴である。スズ-銅-X合金メッキ浴(金属X=鉄、ニッケル、ビスマス等)に界面活性剤を含有すると、標準電極電位の貴な銅及び金属Xの分極が大きくなって、スズが高い組成比で銅及び金属Xと共に確実に共析化する。また、ホイスカーや折り曲げ加工時のクラック等を防止し、ハンダ付け性に優れた電着皮膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)可溶性第一スズ塩、
 (B)可溶性銅塩、
 (C)鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウムからなる群より選ばれた第3成分金属の可溶性塩の少なくとも一種、
 (D)界面活性剤
 を含有してなるスズ-銅系合金メッキ浴。

【請求項2】 請求項1に記載の界面活性剤が、C₁～C₂₀アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C₁～C₂₀アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C₁～C₂₀アルキルナフトール、C₁～C₂₀アルコキシル化リン酸、ソルビタンエステル、ポリアルキレンジリコール、C₁～C₂₀脂肪族アミン、C₁～C₂₀脂肪族アミドなどのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの付加物よりなるノニオン系界面活性剤であることを特徴とするスズ-銅系合金メッキ浴。

【請求項3】 (A)可溶性第一スズ塩、
 (B)可溶性銅塩、
 (C)鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウムからなる群より選ばれた第3成分金属の可溶性塩の少なくとも一種、
 (D)有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸等の有機酸、これらの塩などの少なくとも一種
 を含有してなるスズ-銅系合金メッキ浴。

【請求項4】 メッキ浴中に可溶性第一スズ塩と可溶性銅塩と第3成分の可溶性金属塩を、可溶性銅塩/可溶性第一スズ塩=0.001～0.25で、且つ、第3成分の可溶性金属塩/可溶性第一スズ塩=0.0001～0.1である重量比で含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項のスズ-銅系合金メッキ浴。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のメッキ浴に、さらに酸化防止剤を含有することを特徴とするスズ-銅系合金メッキ浴。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のメッキ浴を用いて、電気メッキによりスズ-銅系合金メッキ皮膜を素地上に形成した、半導体デバイス、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、リード線などの電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スズ-銅-鉄合金、スズ-銅-ニッケル合金、スズ-銅-ビスマス合金などのスズ-銅系の3元合金メッキ浴、並びに当該メッキ浴を用いてスズ-銅系合金皮膜を形成した電子部品に関し、銅及び鉄、ニッケル、ビスマスなどの第3成分金属と共に、スズを高い組成比で確実に共析化するとともに、スズホイスカーやクラックの発生を防止し、ハンダ

付け性にも優れたメッキ皮膜を提供する。

【0002】

【発明の背景】 近年、人体や環境に対する鉛の影響が懸念されるようになり、また、純粋のスズメッキではホイスカーやクラックの発生の懸念があることから、鉛を含まないハンダメッキの開発が望まれている。鉛フリーのハンダとしては、スズ-銀合金、スズ-ビスマス合金、或はスズ-銅合金などが検討されているが、スズ-銀合金メッキでは、メッキ浴が分解し易くて浴の安定性が悪い、コストが高いため、スズ合金の中では相対的にホイスカーやクラックの発生し易い。スズ-ビスマス合金では、ホイスカーやクラックの発生し難いが、折り曲げ加工などに際してクラックが発生し易い。また、スズ-銅合金では、逆に、上記クラックは発生し難く、コストも低いが、ホイスカーやクラックの発生し易い問題が残る。従って、上述の各種スズ合金はいずれも、優れた利点を備えながらも、その一方で問題も有しており、鉛フリーのハンダの有力候補として充分というわけではない。

【0003】 他方、スズ-銅-鉄合金、スズ-銅-ニッケル合金、スズ-銅-ビスマス合金などのスズ-銅系の3元合金では、スズ-銀合金などに比べてコストが低く、また、スズ-銅合金が有するホイスカーやクラックの発生を抑制するなどの点で効果が期待できる。

【0004】

【従来の技術】 例えば、特開平8-13185号公報には、(a)Sn²⁺イオン、(b)Ag⁺、Cu²⁺、In³⁺、Tl⁺及びZn²⁺からなる群より選ばれた金属イオンの少なくとも一種、(c)ノニオン系界面活性剤を含有する、鉛を含まないスズ合金メッキ浴が記載され、その実施例3(同公報の段落28参照)には、メタンスルホン酸第一スズと、メタンスルホン酸銅と、メタンスルホン酸と、オクチルフェノールエトキシレートのエチレンオキシド付加物とからなるスズ-銅合金メッキ浴が、また、実施例4(同公報の段落29参照)には、メタンスルホン酸第一スズと、メタンスルホン酸銅と、メタンスルホン酸と、ラウリルアミンのエチレンオキシド付加物とからなるスズ-銅合金メッキ浴が夫々開示されている。

【0005】 しかしながら、スズ-銅-鉄合金、スズ-銅-ニッケル合金、スズ-銅-ビスマス合金などのメッキ浴は上記公報には見当たらず、メッキ分野の他の公報でも報告を発見するのは困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記スズ-銅系の3元合金を、例えば、スズ-銅-ビスマス合金に代表させて検討すると、スズ、ビスマス、銅の標準電極電位は、下記の通りである。

$$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn \quad E^\circ = -0.138$$

$$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi \quad E^\circ = +0.320$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^\circ = +0.337$$

上表に見るように、ビスマス及び銅はスズより標準電極

電位が貴であるため、スズ-銅-ビスマス合金メッキ浴を用いて電気メッキを行うと、実際には、銅やビスマスが優先析出して、スズを高い組成比でこれらの金属と共に析化することは容易でない。

【0007】本発明は、銅及び鉄、ニッケル、ビスマスなどの第3成分金属と共に、スズを確実に共析化させるとともに、ホイスカーやクラックの発生を防止し、ハンダ付け性などに優れる電着皮膜が得られるスズ-銅系合金メッキ浴を開発することを技術的課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】先ず、本発明者らは、例えば、スズ-銅-ビスマス合金メッキ浴に界面活性剤を含有すると、標準電極電位の貴な銅及びビスマスの分極が大きくなつて、スズを高い組成比で銅及びビスマスと共に析化できることを見い出した。次いで、上記スズ-銅-ビスマス合金を初めとして、スズ-銅-鉄合金、スズ-銅-ニッケル合金などの特定のスズ-銅系3元合金は、ホイスカーや折り曲げ加工時のクラックの発生を有效地に防止できるうえ、ハンダ付け性にも優れており、いわば、スズ-銅合金とスズ-X合金(X=鉄、ニッケル、ビスマスなどの第3成分金属)の利点を兼備しながら、夫々の2元合金の有する問題を軽減できることを見い出し、本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明1は、(A)可溶性第一スズ塩、(B)可溶性銅塩、(C)鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウムからなる群より選ばれた第3成分金属の可溶性塩の少なくとも一種、(D)界面活性剤を含有してなるスズ-銅系合金メッキ浴である。

【0010】本発明2は、上記本発明1の界面活性剤が、C₁~C₂₀アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C₁~C₂₀アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C₁~C₂₀アルキルナフトール、C₁~C₂₀アルコキシル化リン酸、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C₁~C₂₀脂肪族アミン、C₁~C₂₀脂肪族アミドなどのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの付加物よりなるノニオン系界面活性剤であることを特徴とするスズ-銅系合金メッキ浴である。

【0011】本発明3は、(A)可溶性第一スズ塩、(B)可溶性銅塩、(C)鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウムからなる群より選ばれた第3成分金属の可溶性塩の少なくとも一種、(D)有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸等の有機酸、これらの塩などの少なくとも一種を含有してなるスズ-銅系合金メッキ浴である。

【0012】本発明4は、上記本発明1~3のいずれかにおいて、メッキ浴中に可溶性第一スズ塩と可溶性銅塩と第3成分の可溶性金属塩を、可溶性銅塩/可溶性第一

スズ塩=0.001~0.25で、且つ、第3成分の可溶性金属塩/可溶性第一スズ塩=0.0001~0.1である重量比で含有することを特徴とするスズ-銅系合金メッキ浴である。

【0013】本発明5は、上記本発明1~4のいずれかのメッキ浴に、さらに酸化防止剤を含有することを特徴とするスズ-銅系合金メッキ浴である。

【0014】本発明6は、上記本発明1~5のいずれかのメッキ浴を用いて、電気メッキによりスズ-銅系合金

10 メッキ皮膜を素地上に形成した、半導体デバイス、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、リード線などの電子部品である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のスズ-銅系3元合金メッキ浴に用いる可溶性金属塩は、基本的に、相当する金属イオンを水中で生成する任意の有機又は無機の金属塩をいう。可溶性第一スズ塩の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、p-フェノールスルホン酸などの有機スルホン酸の第一スズ塩を初め、ホウフッ化第一スズ、スルホコハク酸第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第一スズ、塩化第一スズなどが挙げられる。可溶性銅塩としては、上記有機スルホン酸の銅塩、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、シュウ酸銅などが挙げられる。可溶性の第3成分金属塩としては、第3成分金属(即ち、鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、チタン、ジルコニウム；以下、X金属という)の酸化物、塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、上記有機スルホン酸の塩、スルホコハク酸塩などが挙げられる。上記可溶性第一スズ塩、可溶性銅塩、可溶性の第3成分金属塩は夫々単用又は併用できる。従って、本発明のメッキ浴は、基本的にはスズ-銅-Xの3元合金メッキ浴であるが、2種類以上のX金属塩を併用した4元以上の合金メッキ浴(例えば、スズ-銅-鉄-ニッケル合金など)を含む概念である(尚、本発明の呼称としては、便宜上、スズ-銅系の3元合金メッキ浴という)。

【0016】本発明のスズ-銅系3元合金メッキ浴では、本発明4に示すように、メッキ浴中の可溶性第一スズ塩と可溶性銅塩と第3成分の可溶性金属塩(即ち、X金属塩)とを、下記の①及び②の重量比で含有することが好ましい。

①可溶性銅塩/可溶性第一スズ塩=0.001~0.25

②可溶性X金属塩/可溶性第一スズ塩=0.0001~0.1

可溶性銅/可溶性第一スズ塩の重量比が0.25を越えると、得られた電着皮膜のハンダ付け性が低下し、ホイスカーやクラックの発生する恐れがあり、また、可溶性X金属塩/可溶性第一スズ塩の重量比が0.1を越えると、電着皮膜の折り曲げ加工時にクラックが発生する恐れがある。

上記可溶性第一スズ塩、可溶性銅塩、及び可溶性のX金属塩を合計した可溶性塩のうちの、金属イオンとしての全体の含有量は、メッキ浴に対して5~100g/L、好ましくは7~70g/Lである。

【0017】本発明のスズ-銅-X合金メッキ浴(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)は酸又はその塩をベースに構成され、ベースを構成する酸としては、有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などの有機酸が挙げられる。上記有機スルホン酸は排水処理が容易であり、金属塩の溶解性が高く、高速メッキが可能で、電導度も高いなどの点で優れている。また、上記脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などは、pH1~10程度の領域で金属塩の加水分解を防止する点で有効である。上記有機酸又はその塩は単用又は併用でき、その含有量は10~400g/L、好ましくは50~250g/Lである。

【0018】浴ベースに用いられる上記有機スルホン酸は、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸などであり、アルカンスルホン酸としては、化学式C_nH_{2n+1}SO₃H(例えば、n=1~11)で示されるものが使用でき、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-ブロバンスルホン酸、2-ブロバンスルホン酸、1-ブタノンスルホン酸、2-ブタノンスルホン酸、ペンタノンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、デカノンスルホン酸、ドデカノンスルホン酸などが挙げられる。

【0019】上記アルカノールスルホン酸としては、化学式

C_nH_{2n+1}-CH(OH)-C_nH_{2n}-SO₃H(例えば、m=0~6、p=1~5)

で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-ブロバノールスルホン酸)、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシベンタノン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカノン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカノン-1-スルホン酸などが挙げられる。

【0020】上記芳香族スルホン酸は、基本的にベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフトールスルホン酸などであり、具体的には、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸など

が挙げられる。以上に述べた有機スルホン酸では、メタノルスルホン酸、エタンスルホン酸、2-ブロバノールスルホン酸、フェノールスルホン酸などが好ましい。

【0021】浴ベースに用いられる前記脂肪族カルボン酸としては、一般に、炭素数1~6のカルボン酸が使用でき、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、スルホコハク酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。上記オキシカルボン酸としては、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられる。上記アミノカルボン酸としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、グリシン、アラニン、N-メチルグリシン、リジン、グルタミン酸、アスパラギン酸などが挙げられ、これらのアミノカルボン酸は上記有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸、或はオキシカルボン酸などと併用するのが有用である。

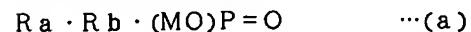
【0022】一方、本発明のスズ-銅-X合金メッキ浴(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマスなど)に含有する上記界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、或は両性の各種界面活性剤が挙げられ、これらを単用又は併用できる。その添加量は0.01~100g/L、好ましくは0.1~50g/Lである。

【0023】上記界面活性剤はメッキ皮膜の外観、緻密性、平滑性、密着性、均一電着性などの改善のために用いられるが、特に、ノニオン系界面活性剤では、大きな改善効果が期待できる。当該ノニオン系界面活性剤は、C₁~C₁₀アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C₁~C₁₁アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C₁~C₁₁アルキルナフトール、C₁~C₁₁アルコキシル化リン酸(塩)、ソルビタンエステル、スチレン化フェノール、ポリアルキレングリコール、C₁~C₁₁脂肪族アミン、C₁~C₁₁脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を2~300モル付加縮合したものである。従って、所定のアルカノール、フェノール、ナフトール等のEO単独の付加物、PO単独の付加物、或は、EOとPOが共存した付加物のいずれでも良い。

【0024】エチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を付加縮合させるC₁~C₁₁アルカノールとしては、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、ステアリルアルコール、エイコサノール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ドコサノールなどが挙げられる。同じくビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールBなどが挙げられる。C₁~C₁₁アルキルフェノールとしては、モノ、ジ、若しくはトリア

ルキル置換フェノール、例えば、p-ブチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-ヘキシルフェノール、2,4-ジブチルフェノール、2,4,6-トリブチルフェノール、p-ドデシルフェノール、p-ラウリルフェノール、p-ステアリルフェノールなどが挙げられる。アリールアルキルフェノールとしては、2-フェニルイソプロピルフェニルなどが挙げられる。

【0025】C₁～C₂₁アルキルナフトールのアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルなどが挙げられ、ナフタレン核の任意の位置にあって良い。C₁～C₂₁アルコキシル化リン酸(塩)は、下記の一般式(a)で表されるものである。



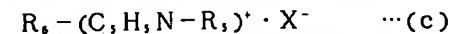
(式(a)中、R_a及びR_bは同一又は異なるC₁～C₂₁アルキル、但し、一方がHであっても良い。MはH又はアルカリ金属を示す。)

【0026】ソルビタンエステルとしては、モノ、ジ又はトリエステル化した1,4-、1,5-又は3,6-ソルビタン、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタン混合脂肪酸エステルなどが挙げられる。C₁～C₂₁脂肪族アミンとしては、ブロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、エチレンジアミン、ブロビレンジアミンなどの飽和及び不飽和脂肪酸アミンなどが挙げられる。C₁～C₂₁脂肪族アミドとしては、ブロビオン酸、醋酸、カブリル酸、カブリノ酸、ラウリノ酸、ミリスチノ酸、パルミチノ酸、ステアリノ酸、ベヘン酸などのアミドが挙げられる。

【0027】上記カチオン系界面活性剤としては、下記の一般式(b)で表される第4級アンモニウム塩



(式(b)中、Xはハロゲン、ヒドロキシ、C₁～C₂₁アルカンスルホン酸又は硫酸、R₁、R₂及びR₃は同一又は異なるC₁～C₂₁アルキル、R₄はC₁～C₂₁アルキル又はベンジルを示す。)或は、下記の一般式(c)で表されるビリジニウム塩などが挙げられる。



(式(c)中、C, H, Nはビリジル基、Xはハロゲン、ヒドロキシ、C₁～C₂₁アルカンスルホン酸又は硫酸、R₇はC₁～C₂₁アルキル、R₆はH又はC₁～C₂₁アルキルを示す。)

【0028】塩の形態のカチオン系界面活性剤の例としては、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルエチルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルエチルアンモニウム塩、ジメチルベンジルラウリルアンモニウム塩、セチ

ルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルビリジニウム塩、ラウリルビリジニウム塩、ドデシルビリジニウム塩、ステアリルアミンアセテート、ラウリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテートなどが挙げられる。

【0029】上記アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、(モノ、ジ、トリ)アルキルナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。アルキル硫酸塩としては、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(E015)ドデシルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレン(E015)ノニルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、(モノ、ジ、トリ)アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0030】上記両性界面活性剤としては、カルボキシペタイン、イミダゾリンペタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。また、エチレンオキシド及び/又はブロビレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化、或はスルホン酸化付加物も使用できる。

【0031】代表的なカルボキシペタイン、或はイミダゾリンペタインとしては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ミリスチルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ペタイン、2-ウンデシル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムペタイン、2-オクチル-1-カルボキシメチル-1-カルボキシエチルイミダゾリニウムペタインなどが挙げられ、硫酸化及びスルホン酸化付加物としてはエトキシル化アルキルアミンの硫酸付加物、スルホン酸化ラウリル酸誘導体ナトリウム塩などが挙げられる。

【0032】上記スルホベタインとしては、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアンモニウム-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、N-ココイルメチルタウリンナトリウム、N-パルミトイルメチルタウリンナトリウムなどが挙げられる。アミノカルボン酸としては、ジオクチルアミノエチルグリシン、N-ラウリルアミノプロピオン酸、オクチルジ(アミノエチル)グリシンナトリウム

塩などが挙げられる。

【0033】他方、本発明のスズ-銅-X合金メッキ浴(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)には、上記界面活性剤の外に、目的に応じて公知の酸化防止剤、光沢剤、半光沢剤、錯化剤、pH調整剤、緩衝剤などの各種添加剤を混合できることはいうまでもない。上記酸化防止剤は浴中のスズの酸化防止を目的とし、その具体例としては、アスコルビン酸又はその塩、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン酸又はその塩、ナフトールスルホン酸又はその塩などが挙げられる。

【0034】上記光沢剤としては、m-クロロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、ベンジリデンアルデヒド、サリチルアルデヒド、バラアルデヒドなどの各種アルデヒド、バニリン、トリアシン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルビリジン、アニリンなどが挙げられる。

【0035】上記半光沢剤としては、チオ尿素類、N-(3-ヒドロキシブチリデン)-p-スルファニル酸、N-ブチリデンスルファニル酸、N-シンナモリデンスルファニル酸、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアシン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアシン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアシン、サリチル酸フェニル、或は、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-(メチルメルカブト)ベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール、2-メチル-5-クロロベンゾチアゾール、2-ヒドロキシベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾール、2-エチル-5-クロロベンゾチアゾール、2,5-ジメチルベンゾチアゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、6-ニトロ-2-メルカブトベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-2-メチルベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾールチオ酢酸等のベンゾチアゾール類などが挙げられる。

【0036】上記錯化剤は主に銅、金属X(X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)、或はスズの浴中への溶解を安定促進するためのもので、具体的には、グルコン酸、グルコヘプトン酸、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロビオン酸(IDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、ロッセル塩、乳酸、リンゴ酸、マロン酸、酢酸、或はこれらの塩、チオ尿素又はその誘導体な

どが挙げられる。上記pH調整剤としては、塩酸、硫酸等の各種の酸、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム等の各種の塩基などが挙げられる。上記緩衝剤としては、ホウ酸類、リン酸類、塩化アンモニウムなどが挙げられる。

【0037】本発明のスズ-銅系の3元合金メッキ浴における上記各種添加剤の含有濃度は、パレルメッキ、ラックメッキ、高速連続メッキ、ラックレスメッキなどに応じて任意に調整・選択できる。

10 【0038】本発明のスズ-銅系の3元合金メッキ浴を用いて電気メッキを行う場合、浴温は0°C以上、好ましくは10~50°C程度である。陰極電流密度は0.01~150A/dm²、好ましくは0.1~30A/dm²程度である。また、浴のpHも酸性からほぼ中性までの領域に適用できるが、特に、弱酸性~強酸性の範囲が好ましい。

【0039】本発明6は、上記本発明1~5のメッキ浴を用いて、スズ-銅-X合金メッキ皮膜(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)を素地上に形成した20 電子部品であり、その具体例としては、半導体デバイス、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子などのチップ部品、コネクタ、スイッチなどの機構部品、或はフープ材、線材(例えば、リード線)などが挙げられる。

【0040】
【作用】スズ-銅-X合金メッキ浴(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)においては、界面活性剤が存在しない場合、銅或は金属Xの分極が小さいため、メッキ浴に電流密度を負荷するとこれらの金属がスズより優先析出てしまい、スズ-銅-Xの3元合金の形成は容易でない。これに対して、スズ-銅-X合金メッキ浴に界面活性剤を含有すると、銅及び金属Xの分極曲線が変化し、標準電極電位の貴な銅及び金属Xの分極が大きくなってスズに近付くため、スズが高い組成比で銅及び金属Xと確実に共析化すると推定できる。

【0041】
【発明の効果】(1)後述の試験例に示すように、界面活性剤がないメッキ浴では、銅だけが優先析出したり、或は、銅と金属X(金属X=鉄、コバルト、ニッケル、ビスマス等)が優先析出するため、その析出物は、銅の組成比、或は銅及び金属Xの組成比がきわめて大きくてハンダ付け性に劣るうえ、実用レベルの外観、緻密性を具備することができない。これに対して、本発明では、スズ-銅-X合金メッキ浴に界面活性剤を含有するため、スズが銅及び金属Xと円滑に共析化し、実用レベルのスズ-銅-Xの3元合金メッキ皮膜が良好に形成できる。また、本発明のスズ-銅系合金メッキ皮膜は、人体や環境に悪影響が少ない鉛フリーのハンダ皮膜である点で、高い実用性を備えている。

40 50 【0042】(2)本発明では、スズ-銅系の3元合金メ

ERROR: ioerror
OFFENDING COMMAND: imagemask

STACK:

-dictionary-
-savelevel-

THIS PAGE BLANK (USPTO)